

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-170100

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 1 D 17/06
3/065
3/20
11/04

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-177145

(22) 出願日 平成7年(1995)7月13日

(31) 優先権主張番号 08/274873

(32) 優先日 1994年7月14日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 08/465175

(32) 優先日 1995年6月22日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 592043805

ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー

THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY

アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、プラザ (番地なし)

(72) 発明者 テレンス、ジェローム、ポーター

アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、デルタ、アベニュー、1335

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 低pH粒状洗剤組成物

(57) 【要約】

陰イオン洗剤界面活性剤5%~約50%および酸性ピロホスフェート約3%~約40%を含有するpH(蒸留水中1%)約9.0~約10.0を有する高密度粒状洗剤組成物を開示する。組成物は、酸性ピロホスフェートおよび界面活性剤の一部分の凝集(好ましくはV形ブレンダー中で)によって調製する。組成物は、クエン酸約1%以下を含有するが、好ましくはクエン酸を含まない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量比で

(i) 洗剤陰イオン界面活性剤5%～約50%；
(ii) 酸性ピロホスフェート約3%～約40%；および
(iii) クエン酸またはその塩約1%以下を含む密度600g/リットルまたはそれ以上を有し且つpH(蒸留水中1%)約9.0～約10を有する粒状洗剤組成物であって、前記洗剤組成物が前記酸性ピロホスフェートおよび前記洗剤界面活性剤の一部分の凝集によって調製されることを特徴とする、粒状洗剤組成物。

【請求項2】前記組成物が前記クエン酸またはその塩を本質上含まない、請求項1に記載の粒状洗剤組成物。

【請求項3】前記組成物が、前記陰イオン界面活性剤の少なくとも一部分を、前記酸性ピロホスフェートの存在下における、無機アルカリ性物質による前記陰イオン界面活性剤の前記部分の酸前駆物質の乾式中和によって生成する凝集法によって調製される、請求項1に記載の粒状洗剤組成物。

【請求項4】a) 水溶性アルカリ性無機物質および前記酸性ピロホスフェートを含む粒状混合物を調製し；

b) 粒状混合物が部分的に流動化されるように粒状混合物を混合し剪断し；

c) 酸前駆物質を部分的に流動化された粒状組成物に分散させ、それによって酸前駆物質を中和して洗剤組成物を調製することを特徴とする、請求項3に記載の粒状洗剤組成物の製法。

【請求項5】工程(a)の前記粒状混合物が、粒状形態のアルキルサルフェートとして前記陰イオン界面活性剤の更に他の部分を含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】工程(b)の前記混合物および工程(c)の前記洗剤組成物の前記温度を80℃以下の温度に維持する、請求項5に記載の方法。

【請求項7】前記工程をVブレンダー装置中で行う、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低いpHを有する洗濯洗剤組成物に関する。このような粒状洗剤組成物は、加工時、貯蔵時および使用時の偏析を最小限にするために洗剤界面活性剤で凝集された酸性ピロホスフェートを

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】減pH粒状洗剤組成物は、既知であり且つpH約10以下のpHを有することができる。低pH組成物は、皮膚に余り苛酷ではないという利点、減少された退色および或る場合には改善されたしみ抜きを提供する。このような組成物の例は、特開昭54-160405号公報、特開昭54-149707号公報、独国特許公告第2,559,631号明細書、米国特許第4,707,287号明細書、特

開昭62-4794号公報、米国特許第4,170,453号明細書、米国特許第4,810,413号明細書、英国特許第2,106,482号明細書およびメキシコ特許第172,329号明細書に開示されている。

【0003】前記文献の組成物の減少されたpHを達成するために、各種の酸性物質のうち、弱酸物質、例えば、クエン酸、または半塩、例えば、酸性ピロリン酸ナトリウムを利用することが開示されている。これらの成分の両方とも、ビルダー、即ち、洗浄水中のカルシウムイオンおよびマグネシウムイオン（しばしば「硬度」と呼ばれる）を金属イオン封鎖できる物質としても役立つ。

【0004】酸性ピロホスフェートは、水和物を生成し且つ約80℃以上の温度でこの水和水を失うことがある。この理由により、酸性ピロホスフェート水和水を80℃より高い温度、例えば、通常の噴霧乾燥操作で通例達成される温度にさらすことを回避することが好ましく、このことは当業者に周知である。このような操作においては、液体形と乾燥形との両方の洗浄成分が、一緒にスラリーとなり、次いで、このスラリーを向流噴霧乾燥塔に導入し、それによって噴霧乾燥製品を調製する。

【0005】或いは、このような酸性ビルダー物質を、優先的に、噴霧乾燥粒状物と混合する。しかしながら、より好ましくは、このような酸性ビルダーを、低温凝集法のみを使用して製品に加工している。このような方法としては、WO第92-6170号明細書に開示のVブレンダー法（1993年10月15日出願の共同所有同時係属米国特許出願第08/92048号明細書、1993年7月15日出願の共同所有同時係属米国特許出願第08/137,877号明細書および1993年6月25日出願の共同所有同時係属米国特許出願第08/83,145号明細書に記載のようなりトルフォードミキサーまたはレジゲミキサー）が挙げられている。このような方法は、酸性ビルダーのベース粒状物質（即ち、洗剤界面活性剤および任意の他の洗浄性ビルダーからなる物質）への緊密配合を与える。

【0006】しかしながら、このような開示は、酸性ビルダーとしてのクエン酸の好ましい用途を教示しているが、特に世界の大部分で普通である熱い湿潤状態で、クエン酸を含有する製品の物理的安定性に有害であるクエン酸の潮解性を認識し損なっている。潮解とは、クエン酸が水分から水和水を生成し、次いで、自己の水和水に溶解する現象が進行することを意味する。粒状洗剤製品においては、クエン酸をベース粒状物質と混合または凝集する時に、このような潮解が生ずるならば、製品は、塊状になり、ケーキ状になり且つできたとしても流動性が低下する。

【0007】本発明は、実質的に改善された低pH洗剤製品が、約90℃の温度以下で安定な水和水を維持する低い酸性物質または半酸物質、好ましくはビルダー、例えば、酸性ピロホスフェートを使用することにより、且つ

10

20

30

40

50

約50℃以下で安定でない水和物を有するか潮解性であるこのような酸性ビルダー、例えば、クエン酸の使用を回避または最小限にすることにより、調製できるという発見に基づくものである。このような製品は、実質上改善された物性を有し且つ凝集法を使用して調製する時にベース洗剤物質からの酸性ビルダー物質の偏析に抵抗する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、高密度、好ましくは600g/リットルの密度より高い密度を有し且つ溶液pH（蒸留水に溶解された組成物1%）約9.0～約10.0、より好ましくは約9.2～9.7を有する粒状洗剤組成物に関する。組成物は、重量で（i）洗剤陰イオン界面活性剤5%～約50%；（ii）酸性ピロホスフェート約3%～約40%、好ましくは約5%～約40%；および（iii）クエン酸またはその塩約1%以下を含む。組成物は、前記洗剤界面活性剤の一部と一緒での前記酸性ピロホスフェートの凝集によって調製する。

【0009】洗剤界面活性剤は、好ましくは、約5～30重量%の量である。陰イオン界面活性剤は、 $C_8 \sim 20$ 、好ましくは $C_{10} \sim 18$ アルキル鎖を有する線状または分枝鎖アルキルベンゼンスルホネート； $C_8 \sim 20$ 、好ましくは $C_{14} \sim 18$ アルキル鎖を有するアルキルサルフェート；式 $R-E_n-SO_3 M$ （式中、Rは $C_8 \sim 20$ 、好ましくは $C_{12} \sim 18$ アルキル鎖であり、Eはエトキシ単位であり、nは0～20であり、Mは好適な陽イオン、好ましくはナトリウムイオンである）のアルキルエーテルサルフェート；式 $R'-C(SO_3)H-C(O)-OR''$ （式中、R'は $C_8 \sim 20$ 、最も好ましくは $C_{18} \sim 18$ アルキル鎖であり、R''は $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチルである）のα-スルホン化脂肪酸アルキルエーテル界面活性剤；およびそれらの混合物から選ぶことができる。

【0010】酸性ピロホスフェートは、好ましくは、約3%～25%、より好ましくは約5%～25%、最も好ましくは約10%～20%の量で使用される。酸性ピロホスフェートの量は、酸性ピロホスフェートが半酸物質であるので、洗浄力、または布帛コンディショニングまたはケア目的で望まれる洗浄液pHを達成するために加える。所望のpHは、処方物中の酸性ピロホスフェート並びに他の酸性成分、アルカリ性成分および緩衝成分の量を調整することによって達成できる。

【0011】酸性ピロホスフェートは、無水または水和、好ましくは水和であることができ且つ好ましくは粒状形である。最も好ましくは、酸性ピロホスフェートは、混合および/または凝集によって組成物に加工する。好ましくは、組成物は、酸性ピロホスフェートが実質上プロセスのいかなる工程でも溶解しないように調製する。最も好ましくは、粒状酸性ピロホスフェートを含む洗剤組成物またはそのベース成分物質は、90℃より

高い温度を超えず、好ましくは80℃以下である。

【0012】例に記載のような好ましい態様においては、酸性ピロホスフェートは、界面活性剤成分またはベース洗剤物質と混合し且つ有効に凝集して洗剤組成物を調製する。このことは、粒状酸性ピロホスフェートが洗剤製品の生産時、包装時、輸送時、貯蔵時、取扱い時または使用時に容易に偏析するのを防止する。大抵の粒状洗剤組成物は、洗剤組成物の多回使用を保持しようとするパッケージまたはカートン中で販売されるので、偏析は、洗剤組成物の使用時に洗浄処理で使用される酸性ピロホスフェートの量の変動を生ずることがある。粒状酸性ピロホスフェートを界面活性剤またはベース洗剤成分で凝集することによって、その偏析は、有意に減少される。酸性ピロホスフェートは、典型的には、粒径50μ～約1500μを有し、重量平均粒径は約100μ～約800μ、好ましくは約100μ～約300μである。

【0013】陰イオン界面活性剤での酸性ピロホスフェートの凝集は、酸性ピロホスフェートを陰イオン界面活性剤をベースとする粒子と単純に混合する時より良い粒状物性も生ずる。理論によって限定しようとはしないが、酸性ピロホスフェート粒子は、凝集プロセス時に通常粘着性の界面活性剤粒子を被覆するのを助長して、それらの粘着性を減少し且つ粒状物流動性を高めると考えられる。得られた粒状物は、製造プラントで加工することがより容易であり且つ消費者によって使用する時にそれらの流動性をより良く維持する。

【0014】凝集体中の陰イオン界面活性剤対酸性ピロホスフェートの重量比は、好ましくは約0.5:1から約12:1、より好ましくは約0.75:1から約10:1、最も好ましくは約1:1から約10:1である。

【0015】凝集体を調製する好ましい手段においては、陰イオン界面活性剤の少なくとも一部分を使用することが好ましい。このような部分は、液体形（溶融するか、水に部分的または完全に溶解）の陰イオン界面活性剤自体であることができ、または前記陰イオン界面活性剤の液体酸前駆物質の形であることができる。例の態様においては、好ましくは、陰イオン界面活性剤の酸前駆物質部分は、酸性ピロホスフェートと無機アルカリ性物質との流動化混合物上に噴霧するアルキルベンゼンスルホン酸である。このような方法は、しばしば、酸前駆物質からの陰イオン界面活性剤の乾式中和と称する。

【0016】無機アルカリ性物質は、アルカリ金属（好ましくはナトリウム）炭酸塩、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、アルカリ金属（好ましくはナトリウム）重炭酸塩、およびそれらの混合物であることができる。アルカリ金属炭酸塩が、最も好ましい。トリポリリン酸ナトリウムおよびピロリン酸ナトリウム、およびそれらの混合物は、好ましくは、有効なビルダー

として役立つようにアルカリ金属炭酸塩と併用される。

【0017】洗剤組成物は、クエン酸またはその塩約1%以下も含有し、より好ましくはクエン酸を本質上含まない。また、洗剤組成物は、低温（約50℃以下）で水和水を失う水和物を生成する他のビルダーまたはアルカリ性物質、または潮解する水和物を生成するもの（クエン酸など）を本質上含むべきではない。クエン酸は、洗剤組成物、特に低pH組成物の周知の汎用成分であり且つpH調整とビルダー容量との両方とも与えるが、本発明で使用することは、意図的に最小限にされ、好ましくは排除する。

【0018】本発明の組成物の好ましい製法においては、粒状洗剤組成物は、

- 水溶性アルカリ性無機物質および前記酸性ピロホスフェートを含む粒状混合物を調製し；
- 粒状混合物が部分的に流動化されるように粒状混合物を混合し剪断し；
- 陰イオン界面活性剤の酸前駆物質を部分的に流動化された粒状組成物に分散させ、それによって酸前駆物質を中和して洗剤組成物を調製する工程によって調製する。

【0019】陰イオン界面活性剤がアルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、 α -スルホン化脂肪酸アルキルエーテル界面活性剤、または他の感pH界面活性剤からなる部分を含むならば、このような部分は、粒状界面活性剤として加え入れ且つ凝集させることが好ましい。ここで使用する感pH界面活性剤は、pH約6以下の酸性条件下且つ水分の存在下、またはアルカリ性条件、特にpH約9以上の条件下で望ましくない加水分解を受けることがあるものである。粒状形態においては、このような加水分解は、実質上最小限にされる。このような方法は、WO第92-6170号明細書に開示され且つ請求されている。大抵の好ましい態様においては、感pH界面活性剤は、アルキルサルフェートである。このような方法で粒状物として加える陰イオン界面活性剤の部分は、使用する界面活性剤の合計量、および使用するアルキルサルフェート（または他の感pH界面活性剤）の所望量に応じて5%～90%であることができる。

【0020】無機アルカリ性物質および酸性ピロホスフェート成分の存在下での陰イオン界面活性剤の酸前駆物質のこのような乾式中和法は、多数の周知の装置のいずれでも行うことができる。このような装置としては、周知のレジゲミキサー、リトルフォードミキサー、およびV形ブレンダーミキサー、またはそれらの複合または組み合わせが挙げることができる。V形ブレンダー装置が好ましい。このような方法においては、酸性ピロホスフェートからの水和水の損失を防止し且つ存在する感pH界面活性剤の加水分解を最小限にするために、加工時の洗剤組成物の温度を約90℃以下、好ましくは約80℃の温度に維持することが好ましい。

任意成分

洗浄性ビルダーは、クリーニング性能のために使用され且つ好ましくは、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸四ナトリウム、アルカリ金属アルミノケイ酸塩、およびそれらの混合物から選ばれる。最も好ましいビルダーは、トリポリリン酸ナトリウムである。アルミノシリケートは、構造が結晶性または無定形であることができ且つ天然産であることができ、または合成的に誘導できる。ここで有用な好ましい合成結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、呼称ゼオライトA、ゼオライトB、およびゼオライトXで入手できる。特に好ましい態様においては、結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、ゼオライトAであり且つ式

$$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$$

（式中、xは約20～約30、特に約27である）を有する。

【0021】水溶性アルカリ性無機物質は、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ金属重炭酸塩であることができるが、好ましくは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、およびそれらの混合物であり、最も好ましくは炭酸ナトリウムである。

【0022】洗剤組成物に常用されている他の成分は、場合によって、本発明の粒状洗剤組成物に配合できる。下記のもの、このような材料を代表するものであるが、限定しようとはしない。

【0023】補助界面活性剤としては、高級脂肪酸の水溶性塩（即ち、「石鹼」）；アルキルグリセリルエーテル硫酸ナトリウム、特にタローおよびヤシ油から誘導される高級アルコールのエーテル；ヤシ油脂肪酸モノグリセリドスルホン酸ナトリウムおよびヤシ油脂肪酸モノグリセリド硫酸ナトリウム；およびアルキルフェノールエチレンオキシドエーテル硫酸のナトリウム塩またはカリウム塩；エチレンオキシド（性状が親水性）と性状が脂肪族またはアルキル芳香族であってもよい有機疎水性化合物との縮合によって生成される化合物と広く規定される水溶性非イオン合成界面活性剤；水溶性アミノキシド、水溶性ホスフィンオキシド界面活性剤、水溶性スルホキシド界面活性剤、複素環式第二級および第三級アミンの脂肪族誘導体を包含する両性界面活性剤、脂肪族第四級アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム化合物の誘導体を包含する双性界面活性剤、オレフィンスルホン酸の水溶性塩、および β -アルキルオキシアルカンスルホネートが挙げられる。

【0024】前記補助界面活性剤は、洗剤組成物の約2～約30重量%の量で別個または界面活性剤の混合物で使用できる。

【0025】ハイドロトロープまたはハイドロトロープの混合物は、洗剤粒状物に存在できる。好ましいハイドロトロープとしては、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸およびスルホコハク酸のア

10

20

30

40

50

ルカリ金属塩、好ましくはナトリウム塩が挙げられる。ハイドロトロブは、好ましくは、洗剤粒状物の約0.5～約5重量%で存在する。

【0026】使用できる補助洗浄性ビルダーとしては、アルカリ金属（例えば、ナトリウムおよびカリウム）の重炭酸塩およびケイ酸塩、および水溶性有機洗浄性ビルダー、例えば、アルカリ金属、アンモニウムおよび置換アンモニウムのポリカルボン酸塩が挙げられる。有用なポリカルボキシレートビルダー塩の特定例としては、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、オキシジコハク酸、メリト酸、ベンゼンポリカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸およびアクリル酸とマレイン酸との共重合体のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩が挙げられる。

【0027】洗剤粒状物の別の有用な任意成分は、シリケート、特にケイ酸ナトリウムである。ケイ酸ナトリウムは、 SiO_2 対 Na_2O の重量比約1.6:1から約3.4:1を有するシリケート固体約10%までで使用する。しかしながら、アルカリ金属ケイ酸塩は、本組成物に必要とされる約9～10の範囲（蒸留水中1%）より高いpHを有する。アルカリ金属ケイ酸塩も、環境から水分を吸収し且つ洗剤組成物中の他の成分で凝集する傾向がある。このことは、特にケイ酸塩が酸性ピロホスフェートおよび陰イオン界面活性剤の凝集時に存在するならば、塊状になり且つ洗浄水中で不良の溶解度を有する洗剤を生ずることがある。このように、本発明の洗剤組成物に存在するならば、アルカリ金属ケイ酸塩は、好ましくは、組成物の約3重量%以下、より好ましくは約2重量%以下を構成する。最も好ましくは、本組成物は、アルカリ金属ケイ酸塩を実質上含まない。

【0028】硫酸ナトリウムは、本発明の組成物と相容性である周知の物質である。それは、界面活性剤硫酸化およびスルホン化法の副生物であることができ、または別個に添加できる。

【0029】他の任意成分としては、汚れ沈殿防止剤、例えば、カルボキシメチルセルロースおよびカルボキシヒドロキシメチルセルロースの水溶性塩、分子量約400～10,000を有するポリエチレングリコール、漂白剤および漂白活性剤、酵素、粘土、防汚剤、染料、顔料、光学増白剤、殺菌剤、および香料が挙げられる。

凝集プロセス

本発明に係る粒状洗剤組成物の好ましい製法は、

(a) 水溶性アルカリ性無機物質および前記酸性ピロホスフェートを含む粒状混合物を調製し；

(b) 粒状混合物が部分的に流動化されるように粒状混合物を混合し剪断し；

(c) 陰イオン界面活性剤の酸前駆物質を部分的に流動化された粒状混合物に分散し、それによって酸前駆物質を中和して洗剤組成物を調製する工程からなる。

【0030】工程(a)においては、粒状酸性ピロホス

フェートを、水溶性アルカリ性物質および他の任意の乾燥粒状成分と混合する。

【0031】好ましい粒状水溶性アルカリ性無機物質は、カーボネート、好ましくは炭酸ナトリウムである。粒状洗剤組成物の製法で加えるアルカリ性無機物質の量は、工程(c)で加える酸前駆物質酸を中和するのに必要な量も包含するであろう。使用する粒状カーボネートは、約5 μm ～約100 μm の粒子を有する粉末形（重量平均粒径約20 μm ～約60 μm ）から約100 μm ～約1500 μm の粒子を有する粒状形（重量平均粒径約300 μm ～約800 μm ）まで変化できる。選ばれるカーボネートの特定の種類の、中和速度、プロセスで形成する洗剤粒状物の大きさ、および洗剤粒状物の粘着性および粘着力に影響を及ぼすであろう。例えば、より粒状の（より大きい粒径）カーボネート物質の使用は、微細な粉末状カーボネートと比較して、大きさを更に減少するか製品から篩分けることが必要であることがある。多量の粗物質および比較的少量の陰イオン界面活性剤前駆物質酸配合量を有するより遅い中和性の一般に大きい洗剤粒状物を生ずることがある。典型的には、微細な粉末状カーボネートを使用して、多量の酸前駆物質酸は、使用できる。所望の界面活性剤量および製品粒径を達成するためにカーボネートストックの適当な種類または混合物を選ぶことは、当業者の範囲内である。

【0032】酸性ピロホスフェートに加えて、工程

(a)における粒状組成物は、好ましくは、粒状形の水和性無機洗浄性ビルダーを包含する。水和性無機洗浄性ビルダーは、好ましくは、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸四ナトリウム、炭酸ナトリウム、アルカリ金属アルミノケイ酸塩、およびそれらの混合物から選ばれる。最も好ましい水和性ビルダーは、トリポリリン酸ナトリウムである。この物質の重要な性質は、アルキルベンゼンスルホン酸の中和時に発生することがある遊離水分を水和する能力である。このことは、固結化およびドウ形成をもたらすことがあるプロセスでの過度の遊離水分の蓄積を防止するのを助長できる。水和性ビルダーストックは、カーボネートの場合に前記したような粒径範囲内の粉末形態から粒状形態であってもよい。水和性ビルダーの粒径は、カーボネート物質の粒径の場合と同じ方式で加工および得られる製品品質に影響を及ぼすことがある。再度、所望の製品品質を達成するために水和性ビルダーストックの適当な種類または混合物を選ぶことは、当業者の範囲内である。

【0033】追加の洗剤成分は、前記のように、工程

(a)においてプロセスに配合できる。好ましくは、これらの成分は、前記のように遊離水と関連づけられる問題を回避するために乾燥しているか少量の遊離水を含有する。

【0034】中和添加剤は、場合によって、プロセスの工程(a)において使用できる。添加剤は、水酸化ナト

リウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、およびそれらの混合物から選ばれ、最も好ましくは水酸化ナトリウムである。中和添加剤は、通常、工程（a）において洗剤粒状物の約0.1～約1.0重量%の量で（無水基準）水溶液（例えば、50%水性NaOH）の形で導入する。中和添加剤は、カーボネートでの酸前駆物質の中和の初速を増大するのを助長し且つ分枝鎖アルキルベンゼンスルホン酸の中和で特に有用である。

【0035】中和添加剤と共に導入される水を含めて、水は、酸前駆物質と中和剤との反応を促進するのを助長することができる。しかしながら、中和工程の生成物が粒状の自由流動性形態のままであることを保証するためには、中和時の粒状組成物中、そして最終洗剤粒状物中に存在する遊離水の量は、低く保ち、一般に洗剤粒状物の約10重量%以下の水、典型的には約1～3重量%の水に保つ。遊離水は、水和水を約85℃以下の温度で放出できる無機物質に水和水として結合された水を包含する。

【0036】水和性無機洗浄性ビルダーおよび中和プロセス時の少量の遊離水の配合は、過度の固結化およびドウ形成を回避するのを助長し且つ更なる粒径減少が任意ではあるが不要であるように製品の過度の凝集を防止する。少ない水分量も、存在する感pH洗剤界面活性剤の酸触媒加水分解を防止するのを助長する。

【0037】工程（a）の粒状組成物の各種の成分は、予備混合し、混合剪断装置と一緒に計量供給でき、または装置に個々に計量供給できる。

【0038】工程（b）は、粒状組成物が部分的に流動化されるように粒状成分の混合および剪断である。工程（b）における混合は、酸前駆物質の添加前の粒状組成物の予備混合、並びに工程（c）における酸前駆物質の添加時の連続混合を両方とも包含する。工程（b）においては、粒状組成物の予備混合は、30秒～約5分、好ましくは30秒～約3分かかることがある。予備混合は、粒状組成物の成分、最も重要にはアルカリ性無機物質が酸前駆物質の添加前によくブレンドされることを保証する。予備混合時に、混合および剪断によるエネルギーの入力は、粒状組成物の温度を約1℃だけ上げることができる。

【0039】粒状組成物を混合し剪断するために選ばれる装置は、好ましくは、中和反応時に均一な粒状組成物を調製し且つ維持するために十分な混合を与えることができる。装置は、好ましくは、酸前駆物質を分散する付近で粒状組成物を流動化することができる。ここで使用する「流動化する」なる用語は、粒子塊が若干程度曝気されるようになるがこのような曝気を与えるために流体またはガスの使用を必要としない機械的攪拌の状態を意味する。本発明の方法で使用するのに好ましい装置は、V形ブレンダー（米国ペンシルベニア州イースト・ストラウスバーグのパターソン・ケリー）である。V形ブレ

ンダーは、小さい実験室ユニット（8クォートまたは7リットル）から生産サイズのユニット〔50立方フィート（1400リットル）以上〕までの各種の大きさで市販されている。50立方フィート（1400リットル）のV形ブレンダーが、特に好ましい。V形ブレンダーの操作については、以下に論じる。

【0040】工程（c）は、酸前駆物質を部分的に流動化された粒状組成物に分散して、酸前駆物質の本質上完全な中和を生じて対応陰イオン界面活性剤を生成し且つ粒状洗剤組成物を調製することである。

【0041】アルキルベンゼンスルホン酸は、高度に好ましい酸前駆物質である。アルキルベンゼンスルホン酸物質は、スルホン酸活性分約85%～約98%、硫酸約0.5%～約12%、および水約0%～約5%を含有できる。アルキルベンゼンスルホン酸中の若干の水の存在は、アルカリ性無機物質による酸の中和を促進できる。

【0042】酸前駆物質の部分的に流動化された粒状組成物への分散は、多数の装置、例えば、2流体（酸性溶液およびガス）噴霧ノズル、単一流体（酸性溶液のみ）噴霧ノズル、またはスピニングディスクアトマイザーによって達成できる。噴霧または微粒化条件および酸前駆物質条件（温度およびスプレーオン速度を含めて）は、酸前駆物質の微細な液滴への有効な微粒化を達成するように選ばれる。有効な微粒化は、反応混合物中または装置の内面上での非中和酸の過度の蓄積なしにアルカリ性無機物質による酸前駆物質の本質上完全な中和を保証する。大きい非中和酸前駆物質液滴は、凝集剤として働くことがあり且つ許容できない程大きい洗剤粒子をもたらすことがある。また、粒状組成物の反応混合物中の有意量の非中和酸前駆物質の存在は、前記のように感pH洗剤界面活性剤活性分の加水分解を促進することがある。

【0043】好ましい方法は、前記の50立方フィート（1400リットル）のV形ブレンダー装置を利用した。これは、「V」に成形された2つの単純なシリンダーを有する2シェルブレンダーである。シェルには、全体積の約40%～70%の粒状物および／または粉末を充填する。シェルは、「V」の上の中程の中心軸の回りにゆっくりと回転し、それによって粒状製品をタンブリングし、分裂し、再結合する。一般に、V形ブレンダーは、シェル回転速度約10回転／分（rpm）～約35rpmで操作するであろう。50立方フィートのV形ブレンダーにおいては、好ましい回転速度は、12rpm～15rpmである。

【0044】増圧機バーは、V形ブレンダー内で中心軸を通して回転する。増圧機バーは、酸前駆物質の良好な微粒化および分散された洗剤酸の付近での酸性ピロホスフェートの流動化を与える。増圧機バーは、中空であり、その長さに沿ってブレードが取り付けられた2個以上の分散ディスクがあり、高いブレード先端速度（3000フィート／分～5000フィート／分、または91

4 m/分～1524 m/分)で回転する。酸前駆物質は、増圧機バーを通して加え、求心力のため微細な液滴として分散ディスクから出る。液滴サイズおよび速度は、増圧機分散ディスクのシムギャップを調整することによって若干程度制御できる。増圧機バーは、分散されたアルキルベンゼンスルホン酸付近でタンブリングする粒状組成物を機械的に流動化する。結果は、流動化された粉末を有する酸の妨げられていない分散体および良好な液体-粉末接触である。

【0045】酸前駆物質の粒状組成物への添加および分散は、一般に、選ばれる装置の種類および大きさ、酸の使用量、および他の因子に応じて、調製される粒状洗剤組成物の各バッチの場合に約5分～約10.0分かかるであろう。50立方フィート(1400リットル)のV形ブレンダーの場合には、添加および分散は、8分～50分、好ましくは約10分～約35分かかるであろう。この際に、粒状組成物の初期成分並びにアルキルベンゼンスルホン酸の中和時に形成される得られる洗剤粒状物を包含する反応混合物は、約20～70℃の温度上昇を経験するであろう。無機洗浄性ビルダーが中和反応の結果として生成する遊離水によって水和される時に、若干の熱量が、発生することもある。反応混合物中の遊離水分の量が低いままである限り(例えば、約10%以下)、そして酸前駆物質がよく分散し且つ生成物混合物での過度の蓄積なしに中和される限り、約80℃までの反応混合物温度は、許容できる。

【0046】酸前駆物質の完全な添加後、他の任意の洗剤材料は、得られた洗剤粒状物に添加できる。このような材料としては、自由流動助剤、例えば、結晶性または無定形アルカリ金属アルミノケイ酸塩、炭酸カルシウム、およびそれらの混合物が挙げることができる。自由流動助剤は、スルホン酸の中和直後に加える時に最も有効であることができ、このことはミキサーがスルホン酸を製品に均一に分散することを可能にする。自由流動助*

* 剤は、場合によって、工程(a)の粒状組成物と共に添加できる。自由流動助剤は、洗剤粒状物の0～20重量%、好ましくは2～10重量%の量で添加できる。

【0047】他の任意材料としては、香料、漂白剤および漂白活性剤、柔軟化粘土、酵素などが挙げられ、これらは好ましくは洗剤粒状物を装置から排出し約40℃以下の温度に冷却するか冷却させた後に洗剤粒状物に加える。

【0048】任意材料は、形に応じていかなる好適な段階でもプロセスに配合でき且つ当業者は、成分が中和工程に配合できるか洗剤粒状物の形成後に製品に添加すべきであるかどうかを決定する際に困難を有していないであろう。

【0049】本法によって調製された粒状洗剤組成物は、一般に、重量平均粒径約100μ～約1500μ(平均粒径約300μ～約700μ)および高組成物密度約600g/l(グラム/リットル)～約1000g/l、最も好ましくは約700g/l～約900g/lを有する。本法によって調製された個々の洗剤粒状物自体は、粒子密度約1200g/l～約2000g/l、最も好ましくは約1400g/l～約1800g/lを有する。個々の粒子密度および高組成物密度は、通常の噴霧乾燥法によって調製された洗剤粒状物および粒状洗剤組成物のもの(典型的には高密度約250g/l～約500g/lおよび個々の粒子密度約500g/l～1000g/lを有する)よりも有意に高い。

【0050】

【実施例】本発明を下記非限定例によって例示する。ここですべての部および%は、特に断らない限り、重量基準である。

【0051】例I

高高密度粒状洗剤のバッチ230kgを調製した。最終組成は、次の通りである。

	重量%
a) 線状C _{11.8} アルキルベンゼンスルホネート(LAS)	9.8
b) ココナッツ脂肪アルコールサルフェート(CFAS)	15.2
c) 炭酸ナトリウム	11.0
d) トリポリリン酸ナトリウム(STPP)	30.0
e) ゼオライトA(洗剤等級、水和)	6.0
f) 酸性ピロリン酸ナトリウム(SAPP)	3.0
g) 重炭酸ナトリウム	5.0
h) A45EO7T非イオン界面活性剤	1.0
i) C ₁₂ ココナッツ脂肪アルコール(CFA)	1.0
j) 雑成分(香料、増白剤、サルフェート、任意の酵素、防汚剤など)残部	

280リットルのパターソン-ケリー2シェルブレンダーを使用した。

【0052】予備秤量: 炭酸ナトリウム、CFAS、トリポリリン酸ナトリウム、ゼオライトの一部、硫酸ナトリウム、重炭酸塩および酸性ピロリン酸ナトリウムからなる粉末原料を予備秤量し、V形ブレンダー-シェル

に滴下する。液体原料(HLAS酸前駆物質、非イオン界面活性剤およびCFA)をタンク中で予備秤量する。

【0053】予熱: 液体の適当な分散のために、液体は、粘稠であるべきではない。粘度を減少するために、

液体（HLAS、非イオン界面活性剤など）は、60～65℃に予熱すべきである。

【0054】粉末予備混合： 液体を注入する前に、V形ブレンダーにおける粉末原料を均質化のために混合する。予備混合を2分間行う。

【0055】液体添加： 予熱された液体を高rpmで回転する増圧機バーによって分散する。分散された液体粒子が粉末原料と混合する時に、凝集が、生ずる。液体添加時間は、約8～10分である。

【0056】凝集体後混合： 凝集体流れを改善するために、V形ブレンダーへの液体添加後にゼオライト通常約1～4%（全組成物基準）を加え、1～2分間操作する。

【0057】完成品： 得られた凝集製品を取扱い、販売のために詰める。

【0058】例II

代わりに凝集体約1000kg/時間を作る連続凝集法で直列の2個のミキサーを使用して、例Iに示したのと同じ組成物を調製する。

*

* 【0059】カーボネート、STPP、CFAS、ゼオライト、ピカーボネート、SAPPなどの粉末原料をビンからスクリュコンベヤーを介してCBミキサーに供給する。予熱された液体は、タンクからミキサーに流れる。粉末および液体供給速度は、凝集体生産速度によって決定する。

【0060】ゼオライト約1～4%（完成品基準）をKMミキサーにおいて加えて、自由流動助剤として助長する。ミキサーからの製品を振動供給装置によってバケットエレベーターを介してシフターに搬送する。オーバー（より大きい粒子）を分離し、粉碎し、凝集体に再循環する。凝集体は、流動床クーラーに行き、凝集体をドラムまたはスーパーサックにおいて捕集する。

【0061】上で製造された凝集体を他の微量成分と混合して、洗剤製品を調製する。

【0062】下記のもの、例Iに従って調製された本発明の組成物の追加の例である。

【0063】例III～VII

	重量%				
	III	IV	V	VI	VII
a) 線状C ₁₂ ～18アルキルベンゼン スルホネート(LAS)	13.6	12.7	0	0	13.6
b) ココナッツ脂肪アルコールサル フェート(CFAS)	6.75	5.0	15.8	13.2	0
c) 炭酸ナトリウム	8.0	5.0	0.0	5.0	5.0
d) トリポリリン酸ナトリウム(STPP)	15.0	10.0	5.0	10.0	0.0
e) ゼオライトA（洗剤等級、水和）	6.0	5.0	3.0	5.0	2.0
f) 酸性ピロリン酸ナトリウム(SAPP)	5.0	8.0	15.0	10.0	20.0
g) 重炭酸ナトリウム	0.0	5.0	5.0	0.0	5.0
h) A45EO7T非イオン界面活性剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
i) C ₁₂ ココナッツ脂肪アルコール(CFA)	1.0	0.5	1.0	1.0	0.5
j) 雑成分（香料、増白剤、サルフェ ート、任意の酵素、防汚剤など）	残部	残部	残部	残部	残部